

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juni 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/053203 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C25D 5/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013055

(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. November 2003 (21.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 57 737.4 10. Dezember 2002 (10.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **THYSSENKRUPP STAHL AG** [DE/DE]; Kaiser-  
Wilhelm-Strasse 100, 47166 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MITTELSTÄDT,  
Horst** [DE/DE]; Flurstr. 47b, 46535 Dinslaken (DE).  
**WIENSTRÖER, Stefan** [DE/DE]; Von-Galen-Str. 20,  
59063 Hamm (DE). **NAZIKKOL, Cetin** [DE/DE];  
Zechenstr. 10, 47169 Duisburg (DE). **SCHUHMACHER,  
Bernd** [DE/DE]; An der Fillkuhle 14a, 44227 Dortmund  
(DE). **SCHWERDT, Christian** [DE/DE]; Fuldastr. 34,  
47051 Duisburg (DE).

(74) Anwalt: **COHAUSZ & FLORACK (24)**; Kanzlerstr. 8a,  
40472 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

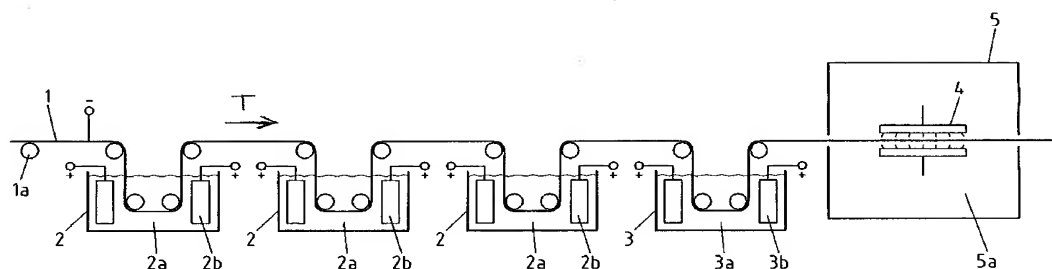
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE ELECTROLYTIC DEPOSITION OF MAGNESIUM ON GALVANISED SHEET METAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN MAGNESIUM-ABSCHIEDUNG AUF VERZINKTEM BLECH



(57) Abstract: The invention relates to a method for the electrolytic deposition of magnesium on a substrate consisting of sheet metal (1) comprising a zinc or zinc alloy coating, especially a steel sheet. The electrolytic deposition is carried out in a solvent (3a) having a lower acidity than water, especially in an essentially aprotic solvent, and the coated substrate (1) is then subjected to a heat treatment in order to create a Mg-Zn alloy phase in the zinc layer. The inventive sheet metal (1) is characterised by improved corrosion resistance with the same high surface quality and machinability as galvanised sheet metal.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur elektrolitischen Magnesium-Abscheidung auf einem Substrat aus Blech (1) mit einem Zink- oder Zinklegierungsüberzug, insbesondere Stahlblech, wobei die elektrolitische Abscheidung in einem Lösungsmittel (3a) mit einer geringeren Acidität als Wasser, insbesondere in einem im wesentlichen aprotischen Lösungsmittel, erfolgt und das beschichtete Substrat (1) anschließend einer Wärmebehandlung zur Ausbildung einer Mg-Zn-Legierungsphase in der Zinkschicht unterzogen wird. Die erfindungsgemäß hergestellten Bleche (1) zeichnen sich durch verbesserte Korrosionsbeständigkeit bei gegenüber verzinkten Blechen gleichbleibend hoher Oberflächenqualität und Verarbeitbarkeit aus.



A2

WO 2004/053203



---

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

### **Verfahren zur elektrolytischen Magnesium-Abscheidung auf verzinktem Blech**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Magnesium-Abscheidung auf einem Substrat aus Blech mit Zink- oder Zinklegierungsüberzug, insbesondere Stahlblech.

In der Automobilindustrie besteht großer Bedarf an Werkstoffen mit hoher Korrosionsbeständigkeit und gleichzeitig guten Verarbeitungseigenschaften. Die Verzinkung von Karosserieblechen aus Stahl (Schmelztauchverfahren oder elektrolytische Beschichtung) zum Zwecke des Korrosionsschutzes hat sich in den letzten Jahrzehnten weitgehend durchgesetzt. Die im Schmelztauchverfahren oder mittels elektrolytischer Abscheidung verzinkten Stahlbleche zeichnen sich durch eine gute Haftung der Zinkschicht auf dem Stahlblech und eine gute Verarbeitbarkeit aus.

Deutlich verbesserte Korrosionseigenschaften sind - alternativ zu den Verzinkungsverfahren - durch das Aufbringen einer Magnesiumschicht auf das unbeschichtete Stahlblech erreichbar. So kommt es bei Lagerung eines magnesiumbeschichteten Stahlbleches an Luft zu einer sofortigen Oxidierung der Magnesiumschicht, wodurch die Blechoberfläche passiviert wird. Demnach wird der darunter befindliche Stahl nicht weiter angegriffen. Nachteilig an

- 2 -

magnesiumbeschichteten Blechen ist allerdings ihre gegenüber verzinkten Stahlblechen erhöhte Oberflächenrauigkeit infolge der Ausbildung der Oxidschicht.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur Magnesium-Abscheidung auf verzinktem Stahlblech bekannt.

In der JP 62109966 A ist ein Stahlblech beschrieben, auf dessen Oberfläche zunächst eine Zinkschicht und anschließend eine Magnesiumschicht jeweils durch Aufdampfen in einer Vakuumkammer aufgebracht ist. Durch die Ausbildung einer Oxidschicht auf der Magnesiumoberfläche weist das Blech sehr gute Korrosionseigenschaften auf. Als problematisch ist jedoch das Vakuumverfahren anzusehen, da es einen sehr hohen apparativen und prozeßtechnischen Aufwand erfordert. Weiterhin weisen vakuumbeschichtete Bleche eine nicht optimale Haftfestigkeit der Magnesiumschicht auf.

In der DE 195 27 515 C1 ist ein Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlfeinblech angegeben. Auf ein verzinktes Stahlblech wird mittels Vakuumbeschichtung eine Schicht aus einem oder mehreren Metallen außer Zink oder einer zinkfreien Legierung aufgebracht. Anschließend wird das derart beschichtete Blech ohne Exposition an oxidierender Atmosphäre einer Wärmebehandlung unterworfen. Dadurch bildet sich an der Oberfläche des zweifach beschichteten Stahlbleches eine Diffusionsschicht aus dem durch Vakuumbeschichtung aufgebrachten Metall bzw. der Legierung und dem darunter liegenden Zink. Derart

beschichtete Bleche zeichnen sich durch eine gute Oberflächenqualität und einen hohen Korrosionsschutz aus. Zudem ist die Diffusionsschicht infolge ihrer geringen Dicke relativ zur Dicke des Zinküberzuges hinreichend duktil, um eine weiterhin gute Umformbarkeit des Stahlbleches zu gewährleisten. Zentraler Nachteil auch dieses Verfahrens ist der mit der Vakuumbeschichtung zusammenhängende hohe apparative und prozeßtechnische Aufwand.

In der DE 100 39 375 A1 wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von korrosionsgeschütztem Stahlfeinblech beschrieben. Dieses ähnelt dem in DE 195 27 515 C1 beschriebenen Verfahren insoweit, daß das Magnesium aus der Vakuumphase auf einem verzinkten bzw. legierverzinkten Stahlfeinblech abgeschieden wird, um anschließend wärmebehandelt zu werden. In diesem Fall wird die Wärmebehandlung allerdings so gesteuert, dass es zu einer Zink-Magnesium Phasenbildung über die gesamte Dicke des Zinküberzuges kommt. Dies führt zu einem Überzug mit den oben beschriebenen positiven Eigenschaften bei einem weiter verbesserten Korrosionsschutz. Die angesprochenen Nachteile der Vakuumbeschichtung sind dabei allerdings weiterhin gegeben.

Die direkte Abscheidung von Zn-Mg- bzw. Zn-Mg-Al-Legierungsüberzügen auf der Oberfläche eines Stahlblechs als vollständige Schicht im Schmelztauchverfahren, beschrieben z.B. in EP 0 905 270 A2 und US 3,505,043, beinhaltet ebenfalls erhebliche technische Schwierigkeiten. Das Schmelzbad, insbesondere die Einhaltung eines

konstanten Mg-Gehaltes, ist wegen der durch die hohe Oxidationsneigung bedingten Mg-Schlackebildung und des unvermeidbaren Abbrands nur mit hohem technischem Aufwand beherrschbar. Außerdem ist die Oberflächenqualität der Überzüge nur gering, so daß die möglichen Einsatzgebiete dieser Produkte stark eingeschränkt sind. Weiterhin ist die Mikrostruktur der erhaltenen Überzüge ungünstig, da der Anteil intermetallischer Phasen im Überzug insgesamt in der Regel zu hoch ist und die magnesiumhaltigen Phasen ungünstig verteilt sind, da eine gezielte Phasenbildung mittels Wärmebehandlung nicht erfolgt. Dies wirkt sich negativ sowohl auf die Korrosionsbeständigkeit als auch auf das Umformverhalten der Überzüge aus.

Der als alternative Abscheidungsmethode denkbaren elektrolytischen Abscheidung von Magnesium in einem wäßrigen Elektrolyten steht das stark negative Normalpotential von Magnesium (-2,363 V) entgegen. In einer Elektrolysezelle mit einem wäßrigen Elektrolyten erfolgt an der Kathode anstelle der Abscheidung von elementarem Magnesium somit annähernd ausschließlich die Reduktion von Protonen zu Wasserstoffgas.

In der EP 1 036 862 A1 wird gleichwohl die elektrolytische Abscheidung einer Zn-Mg-Legierungsschicht auf einem Metallblech, bestehend aus Eisen, einer Eisenlegierung oder aus Kupfer, Aluminium oder Titan bzw. deren Legierungen, in einem wäßrig-sauren Elektrolyten beschrieben, dem ein nichtionisches oder kationisches Tensid zugegeben ist. Die elektrolytisch abgeschiedene Legierungsschicht zeichnet

sich gemäß den Angaben dieser Druckschrift durch gute Umformbarkeit und Korrosionsbeständigkeit aus. Letztere wird durch die Einlagerung von Kohlenstoff aus dem organischen Tensid noch erhöht. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch seine geringe Stromausbeute, da der Ladungstransport im Elektrolyten zu einem erheblichen Teil über Protonen erfolgt und somit die Bildung gasförmigen Wasserstoffes im Zuge der Magnesiumabscheidung nicht unterbunden werden kann. Dies muß entweder durch eine Erhöhung der Stromdichte oder der Verweilzeit des zu beschichtenden Bleches in der Elektrolysezelle kompensiert werden, was in beiden Fällen zu einer Senkung der Prozeßeffizienz führt.

Die elektrolytische Abscheidung von Magnesium in einem aprotischen (protonenfreien) Lösungsmittel ist in der Dissertation „Galvanische Abscheidung von Aluminium- und Magnesiumlegierungen“ (TH Leuna-Merseburg, 1985) offenbart. Die Abscheidung erfolgt in einem Elektrolyten auf Basis von Tetrahydrofuran (THF) auf Substraten aus Nickel, Kupfer, Platin und einem niedriglegierten Stahl. In dieser Schrift wird lediglich die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens im Labormaßstab nachgewiesen, ohne es jedoch im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen zu optimieren.

In der US-Patentschrift 3,520,780 ist ebenfalls die elektrolytische Magnesiumabscheidung in THF als aprotischem Lösungsmittel beschrieben. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um ein Beschichtungsverfahren, sondern um ein Verfahren zur Galvanoformung, d.h. zum kontrollierten

Erzeugen von Körpern und Bauteilen aus elektrolytisch abgeschiedenem Magnesium.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur elektrolytischen Magnesiumbeschichtung von Blech mit Zink- oder Zinklegierungsüberzug, insbesondere Stahlblech, anzugeben, welches sich durch geringe spezifische Kosten auszeichnet und wobei ein entsprechend dem Verfahren beschichtetes Blech eine hohe Oberflächenqualität und Umformbarkeit bei gleichzeitig verbesserten Korrosionseigenschaften aufweisen soll.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß

- die elektrolytische Abscheidung in einem Lösungsmittel mit geringerer Acidität als Wasser, bevorzugt in einem im wesentlichen aprotischen Lösungsmittel, erfolgt und
- das beschichtete Substrat anschließend einer Wärmebehandlung zur Ausbildung einer Mg-Zn-Legierungsphase in der Zinkschicht unterzogen wird.

Durch die Wahl eines weniger aciden Lösungsmittels ( $pK_A > 16$  mit  $K_A$ : Säuredissoziationskonstante) als Wasser ( $pK_A = 14$ ) wird die Konzentration an Protonen im Lösungsmittel deutlich abgesenkt, so daß hauptsächlich nicht mehr die Reduktion der Protonen zu elementarem Wasserstoff an der Kathode stattfindet, sondern die Abscheidung von elementarem Magnesium. Durch Zugabe geeigneter Basen zum Lösungsmittel kann die Konzentration an Protonen im Lösungsmittel weiter gesenkt werden. Zudem kann durch



Zugabe weiterer geeigneter organischer Komponenten die Abscheidung von Wasserstoffgas an der Kathode teilweise unterdrückt werden. Besonders geeignet scheinen dabei Lösungsmittel, die aufgrund ihrer äußerst geringen Acidität als aprotisch bezeichnet werden, weil sie näherungsweise keine freien Protonen enthalten.

Die Verwendung eines aprotischen Lösungsmittels, vorzugsweise Tetrahydrofuran und/oder Diethylether, ermöglicht einen bezogen auf die Stromausbeute bekanntermaßen effizienten Abscheidungsprozeß, der im Gegensatz zu den Verfahren des Standes der Technik, die auf einer Magnesiumabscheidung in wäßriger Lösung basieren, bei vergleichsweise geringer Stromdichte und/oder Abscheidungszeit erfolgen kann. Die besonders hohe Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens in bezug auf die flächenspezifischen Beschichtungskosten resultiert aus der anlagentechnisch einfachen Realisierbarkeit, insbesondere unter dem Aspekt einer möglichen Ausführung in einem kontinuierlichen Prozeß.

Zum Transport der Magnesiumionen aus dem Lösungsmittel zur Kathode als Folge der angelegten Spannung eignen sich prinzipiell alle Magnesiumsalze, die sich in den obengenannten Lösungsmitteln entweder vollständig oder nur teilweise ionisch lösen. Beispiele für solche Magnesiumsalze sind unter anderem die Magnesiumhalogenide, Magnesiumgrignardverbindungen, Magnesiumalkoholate oder Magnesiumcarboxylate.

Die elektrolytisch abgeschiedenen Magnesiumschichten weisen eine deutlich höhere Dichte und bessere Haftung auf, als dies bei den üblichen Vakuumbeschichtungen der Fall ist. Dies ermöglicht eine problemlose Weiterverarbeitung in der anschließenden Wärmebehandlung. So können z.B. in einem kontinuierlichen Bandanlagenprozess problematische Aufwachungen des Magnesiums auf den Rollen, häufig Ursache von Oberflächenfehlern am fertigen Produkt, vermieden werden.

Durch die sich an die elektrolytische Magnesiumbeschichtung anschließende Wärmebehandlung des Bleches wird diffusionsbedingt eine Mg-Zn-Legierungsschicht erzeugt. Dadurch wird eine schnelle Oxidierung der elektrolytisch abgeschiedenen Magnesiumschicht, was eine raue Oberfläche zur Folge hätte, wirksam verhindert. Vor und während der Wärmebehandlung wird die Magnesiumschicht dabei vorzugsweise keiner oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt. Die Wärmebehandlung kann dabei in einem großen Temperaturbereich von 250 bis 420°C erfolgen, woraus unterschiedliche Schichtstrukturen resultieren. Die bevorzugte Schichtstruktur ergibt sich dabei aus dem jeweils angestrebten Anwendungsfall. Soll der Prozeß auf einer reinen Festkörperdiffusion beruhen, so wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 300°C behandelt. Soll die Modifikation über die Bildung eines Eutektikums gesteuert werden, so wird eine Temperatur von 380°C bevorzugt. Die Behandlungszeit beträgt dabei für eine automobilgemäß übliche Zinkauflage von 7,5µm maximal 60s, vorzugsweise 6s im Falle der Festkörperdiffusion bzw. 2s im Falle der Bildung eines Eutektikums.

Zusätzlich zeigt sich, daß durch die Ausbildung der Legierungsphase die Korrosionseigenschaften in so hohem Maße verbessert werden, daß für das erfindungsgemäße Verfahren Bleche mit reduzierter Stärke der Zinkauflage verwendet werden können. Dadurch ergibt sich wiederum eine verbesserte Umformbarkeit des Bleches bei nach wie vor ausreichender oder sogar verbesserter Korrosionsbeständigkeit. Demnach werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die spezifischen Vorteile einer Zink- und einer Magnesiumbeschichtung in optimaler Weise kombiniert. So vereint ein erfindungsgemäß beschichtetes Blech die Eigenschaften konventionell verzinkter Bleche mit der extremen Korrosionsbeständigkeit einer Magnesiumschicht. Gleichzeitig werden durch die Einsparung von Zink weitere Kostenvorteile erzielt.

Nach einer ersten Ausgestaltung der Erfindung kann die Abscheidung von Metall auf dem Zink- oder Zinklegierungsüberzug dadurch erweitert werden, dass neben dem Magnesium auch Zink in metallischer Form simultan elektrolytisch abgeschieden wird.

Für die Erzielung der vorstehend genannten Eigenschaften ist es ausreichend, wenn die Magnesiumschicht in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 10 Massen-%, vorzugsweise 1 bis 2 Massen-%, zur vorliegenden Zinkschicht auf der verzinkten Blechoberfläche abgeschieden wird, was eine hinsichtlich des Materialeinsatzes wirtschaftliche Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht.

Für ein gleichmäßiges Beschichtungsergebnis ist es notwendig, daß die Konzentration der Magnesiumionen oder der magnesiumhaltigen Molekülonen im Elektrolyten im wesentlichen konstant gehalten wird. Dies kann verfahrenstechnisch auf zweierlei Weise erfolgen. Einerseits ist es möglich, die Magnesium-Ionen mittels einer sich nach und nach auflösenden Magnesiumanode in das aprotische Lösungsmittel einzubringen. Andererseits kann eine konstante Ionenkonzentration auch dadurch erreicht werden, daß die Magnesium-Ionen durch die im wesentlichen kontinuierliche Zugabe einer magnesiumhaltigen Substanz bei Verwendung einer inerten Anode in das aprotische Lösungsmittel eingebracht werden.

Die Verwendung von z.B. elektrolytisch verzinktem Blech als Substratmaterial bietet den Vorteil, daß die Verzinkung und die erfindungsgemäße Magnesiumabscheidung und Wärmebehandlung des beschichteten Bleches unmittelbar hintereinander in einer Anlage ausgeführt werden können, da die für die Verzinkung einerseits und für die anschließende Magnesiumbeschichtung andererseits verwendeten Elektrolysezellen im wesentlichen identisch aufgebaut sein können. Dieser Vorteil kann insbesondere dann genutzt werden, wenn das verzinkte Blech als Endlosmaterial in einem durchlaufenden Prozeß beschichtet wird. Das beispielsweise bandförmige Material durchläuft in diesem Falle zunächst mehrere Zellen zur Aufbringung der Zinkschicht und im Anschluß daran eine letzte Zelle zur Magnesiumabscheidung. Die Erweiterung einer konventionellen Bandbeschichtungsanlage zur Ausführung des

erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher mit sehr geringem Aufwand möglich.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert, die eine Anlage zur Magnesium-Abscheidung auf einem verzinkten Stahlband in schematischer Darstellung zeigt.

Gemäß der Zeichnung wird ein Substrat in Form eines Stahlbandes 1 in einer Transportrichtung T über eine Rollenführung 1a zunächst durch drei hintereinander angeordnete, identisch aufgebaute Elektrolysezellen 2 geleitet und dabei mit einer Zinkschicht einer Dicke von insgesamt z.B. ca.  $7,5\text{ }\mu\text{m}$  versehen. Das Stahlband 1 fungiert im Elektrolyseprozeß somit als Kathode. Die Elektrolysezellen 2 sind jeweils mit einem wäßrigen Elektrolyten 2a gefüllt, in den jeweils zwei aus elementarem Zink bestehende Anoden 2b getaucht sind, welche während des Beschichtungsprozesses kontinuierlich Zinkionen in den Elektrolyten 2a abgeben. Im Anschluß daran durchläuft das Stahlband 1 eine letzte Elektrolysezelle 3, die mit einem Elektrolyten 3a auf Basis eines aprotischen Lösungsmittels, z.B. eines Gemisches aus Tetrahydrofuran und Diethylether, gefüllt ist. In den Elektrolyten 3a sind in zu den Elektrolysezellen 2 vergleichbarer Weise zwei Anoden 3b aus elementarem Magnesium getaucht, welche ihrerseits im Zuge der Beschichtung kontinuierlich Magnesiumionen in den Elektrolyten 3a abgeben. In dieser Elektrolysezelle 3 wird das verzinkte Stahlband 1 mit einer Magnesiumschicht einer Dicke von z.B. ca.  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  versehen.

Nach Verlassen der letzten Elektrolysezelle 3 wird das Band 1 direkt einer Heizeinrichtung 4 zugeführt, die in einem mit Inertgas 5a, wie z.B. Argon oder Stickstoff, gefüllten Gehäuse 5 angeordnet ist.

Ein Bandlaufkonzept mit weiteren Rollenberührungen zwischen Elektrolysezelle 3 und Heizeinrichtung 4 ist hier ohne weiteres möglich, da die elektrolytisch abgeschiedenen Mg-Schichten eine gute Haftung auf dem Substrat aufweisen, so daß es nicht zu Aufwachsungen von Magnesium auf den Rollen durch Abrieb kommt. In dem mit der Heizeinrichtung 4 versehenen Gehäuse 5 erfolgt eine Wärmebehandlung des jeweils durchlaufenden Bandabschnittes bei einer Temperatur von beispielsweise 300°C und einer Behandlungsdauer von z.B. 6s, so daß sich an der Oberfläche des beschichteten Stahlbandes 1 durch Diffusion eine Mg-Zn-Legierungsschicht ausbildet. Es versteht sich, daß für die Einhaltung der gewünschten Behandlungszeit die Länge der Strecke, auf der die Wärmebehandlung erfolgt, und die Transportgeschwindigkeit des Bandes 1 aufeinander abgestimmt werden müssen.

Nach Verlassen des Gehäuses 5 kann das beschichtete und wärmebehandelte Stahlband 1, welches nun eine metallisch glänzende, hoch korrosionsbeständige Oberfläche aufweist, weiteren Bearbeitungsschritten unterzogen oder zu einem Coil aufgewickelt werden.

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur elektrolytischen Magnesium-Abscheidung auf einem Substrat aus Blech mit Zink- oder Zinklegierungsüberzug (1), insbesondere Stahlblech, wobei
  - die elektrolytische Abscheidung in einem Lösungsmittel mit geringerer Acidität als Wasser erfolgt und
  - das beschichtete Substrat (1) anschließend einer Wärmebehandlung zur Ausbildung einer Mg-Zn-Legierungsphase in der Zinkschicht unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß  
das bei der elektrolytischen Abscheidung verwendete Lösungsmittel ein im wesentlichen aprotisches Lösungsmittel ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß  
eine Mg-Schicht in einem Massenverhältnis von 0,1 bis 10 Massen-%, vorzugsweise 1 bis 2 Massen-%, zur vorliegenden Zinkschicht auf der verzinkten Blechoberfläche abgeschieden wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Magnesium-Ionen mittels einer Magnesiumanode (3b)  
in das Lösungsmittel (3a) eingebracht werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Magnesium-Ionen durch Zugabe einer  
magnesiumhaltigen Substanz in das Lösungsmittel (3a)  
eingebracht werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das Blech (1) mit Zink- oder Zinklegierungsüberzug als  
Endlosmaterial in einem durchlaufenden Prozeß  
beschichtet wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die anschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur  
von 250 bis 359°C, vorzugsweise 300°C, durchgeführt  
wird, mit einer Behandlungsdauer < 60s, vorzugsweise  
6s.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die anschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur  
von 359 bis 420°C, vorzugsweise 380°C, durchgeführt  
wird, mit einer Behandlungsdauer < 60s, vorzugsweise  
2s.



9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a ß  
bei der elektrolytischen Magnesiumabscheidung auch Zink  
in metallischer Form auf dem Zink- oder  
Zinklegierungsüberzug abgeschieden wird und bei der  
Wärmebehandlung eine Mg-Zn-Legierungsphase ausgebildet  
wird.

